

(19)



(11)

EP 3 093 322 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.11.2016 Patentblatt 2016/46

(51) Int Cl.:
C09J 133/06 ^(2006.01) **C08F 220/18** ^(2006.01)
C09J 7/02 ^(2006.01) **C09J 133/02** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16166303.4**

(22) Anmeldetag: **21.04.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **tesa SE**
22848 Norderstedt (DE)

(72) Erfinder:
• **Melnikova, Aliona**
22607 Hamburg (DE)
• **Hansen, Sven**
22765 Hamburg (DE)
• **Müssig, Dr. Bernhard**
21218 Seevetal (DE)
• **Schmidt-Lehr, Sebastian**
21217 Seevetal (DE)

(30) Priorität: **12.05.2015 DE 102015208792**

(54) **HAFTKLEBMASSE FÜR GESCHÄUMTE KLEBEBÄNDER ENTHALTEND EINES
POLY(METH)ACRYLATS, ANORGANISCHEN MIKROKUGELN UND EXPANDIERTE
MIKROBALLONS.**

(57) Es sollen leistungsstarke Haftklebmassen mit hoher Adhäsion und einstellbarem kohäsiven Versagensverhalten zur Verfügung gestellt werden. Dies gelingt mit Haftklebmassen, die
- 30 - 90 Gew.-% mindestens eines Poly(meth)acrylats;
- 10 - 60 Gew.-% dreidimensionale Körper K aus einem anorganischen Material mit einer maximalen Ausdeh-

nung von 40 bis 300 µm; und
- 0,1 - 10 Gew.-% zumindest teilweise expandierte Mikrobällons M,
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse, enthalten. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Klebeband, das eine derartige Haftklebmasse enthält.

EP 3 093 322 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Haftklebmassen, wie sie in Klebebändern zum temporären oder permanenten Verbinden von Substraten, beispielsweise von Bauteilen, verwendet werden. Insbesondere werden Haftklebmassen vorgeschlagen, die hohe Adhäsion mit starker Kohäsion und einstellbarem kohäsiven Versagensverhalten verbinden.

[0002] Für das anwendungstechnische Anforderungsprofil von druckempfindlichen Klebesystemen und den damit hergestellten Haftklebeartikeln sind die zwei physikalischen Parameter Adhäsion und Kohäsion von grundsätzlicher Bedeutung. Die Adhäsion wird im technischen Sprachgebrauch unter den Begriffen Sofortklebkraft (Tack) und Klebkraft (Peel Strength) behandelt und ist die physikalische Größe hinter Begriffen wie "selbstklebend", "Haftkleber" und "druckempfindliche Klebmasse" ("Pressure Sensitive Adhesive"), mit denen die Erzielung einer mehr oder weniger "dauerhaften Verklebung unter leichtem Andruck" beschrieben wird. Die Kohäsion ist verantwortlich für die innere Festigkeit einer druckempfindlichen Klebmasse. Diese verleiht dem System Widerstandsfähigkeit gegenüber Scherbeanspruchung, die beispielsweise beim Einsatz der entsprechenden Produkte bei höheren Temperaturen und/oder mechanischen Belastungen auftritt.

[0003] Die Leistungsfähigkeit von Haftklebmassen wird somit wesentlich durch das Verhältnis ihrer Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften bestimmt. Diese wiederum sind u.a. determiniert durch die Natur, Verträglichkeit, Homogenität und Stabilität der Massebestandteile.

[0004] Zur Erzielung bestimmter Eigenschaften, beispielsweise hoher Klebfestigkeiten, in einer Haftklebmasse ist es im Stand der Technik bekannt, auf höhermolekulare und stark vernetzte Polymerbausteine und/oder auf Füllstoffe enthaltende Systeme zurückzugreifen. So beschreibt EP 0 818 521 A2 ein dreischichtiges Klebeband, das eine auf vernetzten Kautschuken basierende Trägerschicht aufweist. Der Kautschuk des Trägers kann darüber hinaus mit verstärkenden Füllstoffen versetzt sein.

[0005] Eine druckempfindliche Klebstoffschicht mit guter Resistenz gegenüber Abschälen und Scherkräften wird in DE 28 21 606 A1 vorgestellt. Die Klebstoffschicht hat eine Dicke von mehr als 200 μm und enthält in der gesamten Schicht dispergierte Glasmikrohohlkugeln.

[0006] EP 1 995 282 A1 hat eine Mikropartikel enthaltende viskoelastische Schicht zum Gegenstand, wobei die Mikropartikel zu 90 % einen Durchmesser von 30 μm oder weniger haben. Die viskoelastische Schicht kann als Haftklebstoffschicht oder als Substrat eines Klebebandes eingesetzt werden.

[0007] US 2007/0104943 A1 beschreibt mit Mikrohohlkörpern gefüllte Harz- oder Polymerzusammensetzungen, wobei der D50-Durchmesser der Mikrohohlkörper 25 μm oder weniger beträgt. Die Zusammensetzungen sollen überdurchschnittliche Schlagzähigkeit und Elongation aufweisen.

[0008] Für eine Vielzahl von Anwendungen druckempfindlicher Klebesysteme haben sich geschäumte Systeme als zunehmend wichtig erwiesen. Schäume sind beispielsweise in der Lage, eine Pufferwirkung auszuüben, indem sie kinetische Energie absorbieren; ebenso können sie Unebenheiten in den Verklebungsgrenzflächen ausgleichen, da sie sich häufig leicht verformen können. Um Schäume für Haftklebeartikel nutzbar zu machen, können sowohl geschäumte Trägermaterialien als auch geschäumte Haftklebmassen zum Einsatz kommen.

[0009] DE 10 2009 015 233 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines geschäumten Massesystems, das thermisch empfindliche Substanzen enthält. Das Massesystem wird in einem ersten Schritt bei einer ersten Temperatur geschäumt, und die thermisch empfindlichen Substanzen werden in einem folgenden Schritt bei einer niedrigeren Temperatur zu dem Massesystem gegeben. Es wird auch die Verwendung derart erhaltener Massesysteme als Selbstklebmasse für Klebebänder beschrieben.

[0010] Ein Schäumungsverfahren unter Verwendung expandierbarer Mikrohohlkugeln, wobei deren Expansion innerhalb der Mischapparatur weitgehend unterdrückt wird, ist in DE 10 2010 062 669 A1 beschrieben. Auch die in dieser Schrift beschriebenen Massen sollen als Träger und/oder als permanent klebrige Oberflächenschicht eines Klebebandes verwendet werden.

[0011] WO 2010/147888 A2 beschreibt einen Schaum, der ein Polymer, eine Vielzahl zumindest teilweise expandierter expandierbarer Polymermikrokugeln und 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines Siliziumdioxids mit einer Oberfläche von mindestens 300 m^2/g umfasst.

[0012] Es besteht ein anhaltender Bedarf an Klebebändern mit speziellen, auf bestimmte Anwendungen abgestimmten Eigenschaften. So sind beispielsweise für Außenanwendungen im Baubereich Verklebungen von Interesse, die Widerstand gegen Windlasten, also gegen kurzfristig auftretende Belastungsspitzen, sowie gegen Eigengewichtsabtrag bieten und darüber hinaus thermische Spannungen gut ausgleichen können. Wichtig ist es dabei, dass die Leistungsfähigkeit solcher Verklebungen sicher berechnet und vorhergesagt werden kann. Dies lässt sich bei Klebebändern mit vorher-sagbarem kohäsiven Versagen wesentlich besser durchführen als bei solchen, die auch oder gar überwiegend adhäsives Versagen zeigen.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es somit, Basismassen für geschäumte ein- oder mehrschichtige Klebebänder zur Verfügung zu stellen, die diesen Systemen hohe Adhäsion, insbesondere immer eine höhere Adhäsion als Kohäsion

und folglich ein einstellbares, vorhersagbares Versagensverhalten in Form eines sogenannten Kohäsionsbruchs - also eines Bruchs innerhalb der Klebeschicht und nicht in deren Grenzflächen zum Substrat - verleihen. Trotz dieses vorgegebenen Versagensverhaltens sollen die Massen selbstverständlich stabile, leistungsfähige Verklebungen ermöglichen.

[0014] Der Lösung der Aufgabe liegt als ein zentraler Gedanke der Erfindung eine Kombination von zumindest teilweise expandierten Mikrobällons mit anorganischen Füllstoffen zugrunde.

[0015] Ein erster allgemeiner Gegenstand der Erfindung ist eine Haftklebemasse, die

- 30 - 90 Gew.-% mindestens eines Poly(meth)acrylats;
- 10 - 60 Gew.-% dreidimensionale Körper K aus einem anorganischem Material mit einer maximalen Ausdehnung von 40 bis 300 μm ; und
- 0,1 - 10 Gew.-% zumindest teilweise expandierte Mikrobällons M

enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebemasse.

[0016] Unter einer Haftklebemasse bzw. einem Haftklebstoff wird erfindungsgemäß, wie im allgemeinen Sprachgebrauch üblich, ein Stoff verstanden, der zumindest bei Raumtemperatur dauerhaft klebrig sowie klebfähig ist. Charakteristisch für einen Haftklebstoff ist, dass er durch Druck auf ein Substrat aufgebracht werden kann und dort haften bleibt, wobei der aufzuwendende Druck und die Einwirkdauer dieses Drucks nicht näher definiert werden. Im allgemeinen, grundsätzlich jedoch abhängig von der genauen Art des Haftklebstoffs, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit sowie des Substrats, reicht die Einwirkung eines kurzfristigen, minimalen Drucks, der über eine leichte Berührung für einen kurzen Moment nicht hinausgeht, um den Haftungseffekt zu erzielen, in anderen Fällen kann auch eine längerfristige Einwirkdauer eines höheren Drucks notwendig sein.

[0017] Haftklebemassen haben besondere, charakteristische viskoelastische Eigenschaften, die zu der dauerhaften Klebrigkeit und Klebfähigkeit führen. Kennzeichnend für sie ist, dass, wenn sie mechanisch deformiert werden, es sowohl zu viskosen Fließprozessen als auch zum Aufbau elastischer Rückstellkräfte kommt. Beide Prozesse stehen hinsichtlich ihres jeweiligen Anteils in einem bestimmten Verhältnis zueinander, abhängig sowohl von der genauen Zusammensetzung, der Struktur und dem Vernetzungsgrad der Haftklebemasse als auch von der Geschwindigkeit und Dauer der Deformation sowie von der Temperatur.

[0018] Der anteilige viskose Fluss ist zur Erzielung von Adhäsion notwendig. Nur die viskosen Anteile, hervorgerufen durch Makromoleküle mit relativ großer Beweglichkeit, ermöglichen eine gute Benetzung und ein gutes Auffließen auf das zu verklebende Substrat. Ein hoher Anteil an viskosem Fluss führt zu einer hohen Haftklebrigkeit (auch als Tack oder Oberflächenklebrigkeit bezeichnet) und damit oft auch zu einer hohen Klebkraft. Stark vernetzte Systeme, kristalline oder glasartig erstarrte Polymere sind mangels fließfähiger Anteile in der Regel nicht oder zumindest nur wenig haftklebrig.

[0019] Die anteiligen elastischen Rückstellkräfte sind zur Erzielung von Kohäsion notwendig. Sie werden zum Beispiel durch sehr langkettige und stark verknäuelte sowie durch physikalisch oder chemisch vernetzte Makromoleküle hervorgerufen und ermöglichen die Übertragung der auf eine Klebverbindung angreifenden Kräfte. Sie führen dazu, dass eine Klebverbindung einer auf sie einwirkenden Dauerbelastung, zum Beispiel in Form einer dauerhaften Scherbelastung, in ausreichendem Maße über einen längeren Zeitraum standhalten kann.

[0020] Zur genaueren Beschreibung und Quantifizierung des Maßes an elastischem und viskosem Anteil sowie des Verhältnisses der Anteile zueinander werden die mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) ermittelbaren Größen Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') herangezogen. G' ist ein Maß für den elastischen Anteil, G'' ein Maß für den viskosen Anteil eines Stoffes. Beide Größen sind abhängig von der Deformationsfrequenz und der Temperatur.

[0021] Die Größen können mit Hilfe eines Rheometers ermittelt werden. Das zu untersuchende Material wird dabei zum Beispiel in einer Platte-Platte-Anordnung einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung ausgesetzt. Bei schubspannungsgesteuerten Geräten werden die Deformation als Funktion der Zeit und der zeitliche Versatz dieser Deformation gegenüber dem Einbringen der Schubspannung gemessen. Dieser zeitliche Versatz wird als Phasenwinkel δ bezeichnet.

Der Speichermodul G' ist wie folgt definiert: $G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor). Die Definition des Verlustmoduls G'' lautet: $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

[0022] Eine Masse gilt im Allgemeinen als Haftklebemasse und wird im Sinne der Erfindung als solche definiert, wenn bei 23°C im Deformationsfrequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec sowohl G' als auch G'' zumindest zum Teil im Bereich von 10^3 bis 10^7 Pa liegen. "Zum Teil" heißt, dass zumindest ein Abschnitt der G' -Kurve innerhalb des Fensters liegt, das durch den Deformationsfrequenzbereich von einschließlich 10^0 bis einschließlich 10^1 rad/sec (Abszisse) sowie den Bereich der G' -Werte von einschließlich 10^3 bis einschließlich 10^7 Pa (Ordinate) aufgespannt wird, und wenn zumindest ein Abschnitt der G'' -Kurve ebenfalls innerhalb des entsprechenden Fensters liegt.

[0023] Die erfindungsgemäße Haftklebemasse liegt bevorzugt in Form eines Flächengebildes vor. Darunter wird ein dreidimensionales Gebilde verstanden, dessen Ausdehnung in zwei Raumrichtungen deutlich größer ist als seine Aus-

dehnung in die dritte Raumrichtung. Insbesondere wird eine Schicht einer Haftklebmasse, wie sie üblicherweise in einem Haftklebeband zu finden ist, als Flächengebilde aufgefasst. Besonders bevorzugt liegt die erfindungsgemäße Haftklebmasse als Flächengebilde vor, und die Dicke (die kleinste in einer der drei Raumrichtungen vorliegende Ausdehnung des Flächengebildes) beträgt 400 bis 5000 μm , stärker bevorzugt 500 bis 2000 μm . Die Dicke des Flächengebildes wird erfindungsgemäß mit einem handelsüblichen Dickenmessgerät, das mit einem Dickentaster versehen ist, gemessen. Das aus der erfindungsgemäßen Haftklebmasse bestehende Flächengebilde wird zu diesem Zweck mit einer Releasefolie abgedeckt, damit der Taster nicht zu weit in die Klebmasse eindringt. Für die abgedeckten Klebmassen wird beispielsweise eine Kugelkalotte als Dickentaster verwendet. Es muss auch die Dicke der Abdeckfolie ermittelt werden, so dass die Dicke des Flächengebildes durch Differenzbildung ermittelt werden kann. Zur Messung der Dicke der Abdeckfolie wird beispielsweise eine Rubinkugel als Dickentaster verwendet. Es wird jeweils mindestens im Abstand von 100 m entlang der Längsausdehnung des Flächengebildes bzw. der Abdeckfolie an mindestens 10 Messpunkten quer zur Bahn gemessen. Die Dicke wird als Mittelwert der erhaltenen Ergebnisse angegeben.

[0024] Unter einem "Poly(meth)acrylat" wird ein Polymer verstanden, dessen Monomerbasis zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern besteht, wobei Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester zu mindestens 50 Gew.-% enthalten sind, jeweils bezogen auf die gesamte Monomerenzusammensetzung des betreffenden Polymers. Poly(meth)acrylate sind allgemein durch radikalische Polymerisation von Acryl- und/oder Methacrylmonomeren sowie gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren zugänglich. Der Begriff "Poly(meth)acrylat" umfasst erfindungsgemäß sowohl Polymere auf Basis von Acrylsäure und deren Derivaten als auch solche auf Basis von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Derivaten als auch solche auf Basis von Methacrylsäure und deren Derivaten.

[0025] Bevorzugt kann das Poly(meth)acrylat der erfindungsgemäßen Haftklebmasse auf die folgende Monomerzusammensetzung zurückgeführt werden:

a) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der Formel (I)



worin $\text{R}^I = \text{H}$ oder CH_3 und R^{II} ein Alkylrest mit 4 bis 14 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 4 bis 9 C-Atomen, ist;

b) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, die eine Reaktivität mit Vernetzersubstanzen aufweisen;

c) optional weitere olefinisch ungesättigte Monomere, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar sind.

[0026] Die Anteile der Monomere a), b), und c) sind besonders bevorzugt derart gewählt, dass das Poly(meth)acrylat eine Glasstemperatur von $\leq 15^\circ\text{C}$ (DMA bei geringen Frequenzen) aufweist. Dazu ist es vorteilhaft, die Monomere a) mit einem Anteil von 45 bis 99 Gew.-%, die Monomere b) mit einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% und die Monomere c) mit einem Anteil von 0 bis 40 Gew.-% zu wählen, jeweils bezogen auf die gesamte Monomerenzusammensetzung des Poly(meth)acrylats.

[0027] Die Monomere a) sind besonders bevorzugt weichmachende und/oder unpolare Monomere. Vorzugsweise sind die Monomere a) daher ausgewählt aus der Gruppe umfassend n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Pentylmethacrylat, n-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Isobutylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat.

[0028] Die Monomere b) sind bevorzugt olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, die eine Reaktion mit Epoxidgruppen eingehen können. Besonders bevorzugt enthalten die Monomere b) jeweils mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Carboxy-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, Säureanhydridfunktionen, Epoxidgruppen und substituierten oder unsubstituierten Aminogruppen.

Insbesondere sind die Monomere b) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Vinyllessigsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Allylalkohol, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

[0029] Als Monomere c) kommen prinzipiell alle vinyllisch funktionalisierten Verbindungen in Frage, die mit den Monomeren a) und den Monomeren b) copolymerisierbar sind. Mit Auswahl und Menge der Monomere c) lassen sich vorteilhaft Eigenschaften der erfindungsgemäßen Haftklebmasse regulieren.

[0030] Die Monomere c) sind besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, sec.-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, tert-Butylphenylacrylat, tert-Butylphenylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Isodecylacrylat, Laurylacrylat, n-Undecylacrylat, Stearylacrylat, Tridecyl-

acrylat, Behenylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacrylat, 3,5-Dimethyladamantylacrylat, 4-Cumyl-phenylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat, 4-Biphenylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat, 2-Naphthylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, 3-Methoxyacrylsäuremethylester, 3-Methoxybutylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxy-ethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Ethylenglycolacrylat, Ethylenglycolmonomethylacrylat, Methoxy-Polyethylenglykolmethacrylat 350, Methoxy-Polyethylenglykolmethacrylat 500, Propylenglycolmonomethylacrylat, Butoxydiethylenglykolmethacrylat, Ethoxytriethylenglykolmethacrylat, Octafluoropentyl-acrylat, Octafluoropentylmethacrylat, 2,2,2-Trifluoroethylmethacrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexa-fluoroisopropylacrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropylmethacrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluoro-propylmethacrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorobutylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-butylacrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-(1-Methylundecyl)acrylamid, N-(n-Butoxymethyl)acrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-(n-Octadecyl)acrylamid, N,N-Dialkyl-substituierten Amiden, insbesondere N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid; weiter Acrylnitril, Methacrylnitril; Vinylethern wie Vinylmethylether, Ethylvinylether, Vinylisobutylether; Vinylestern wie Vinylacetat; Vinylchlorid, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, N-Vinyllactam, N-Vinylpyrrolidon, Styrol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 2-Polystyrol-ethylmethacrylat (Molekulargewicht Mw von 4000 bis 13000 g/mol) und Poly(Methylmethacrylat)ethylmethacrylat (Mw von 2000 bis 8000 g/mol).

[0031] Die Monomere c) können vorteilhaft auch derart gewählt werden, dass sie funktionelle Gruppen enthalten, die eine strahlenchemische Vernetzung (beispielsweise durch Elektronenstrahlen oder UV) unterstützen. Geeignete copolymerisierbare Photoinitiatoren sind z.B. Benzoinacrylat und acrylatfunktionalisierte Benzophenonderivate. Monomere, die eine Vernetzung durch Elektronenbestrahlung unterstützen, sind z.B. Tetrahydrofurfurylacrylat, N-tert-Butylacrylamid und Allylacrylat.

[0032] Besonders bevorzugt sind, sofern die erfindungsgemäße Haftklebmasse mehrere Poly(meth)acrylate enthält, alle Poly(meth)acrylate der erfindungsgemäßen Haftklebmasse auf die vorstehend beschriebene Monomerenzusammensetzung zurückzuführen. Insbesondere sind alle Poly(meth)acrylate der erfindungsgemäßen Haftklebmasse auf eine Monomerenzusammensetzung bestehend aus Acrylsäure, n-Butylacrylat und Methylacrylat zurückzuführen.

[0033] Insbesondere ist das Poly(meth)acrylat bzw. sind alle Poly(meth)acrylate der erfindungsgemäßen Haftklebmasse auf die folgende Monomerenzusammensetzung zurückzuführen:

Acrylsäure	3 - 15 Gew.-%
Methylacrylat	10 - 35 Gew.-%
2-Ethylhexylacrylat	50 - 87 Gew.-%,

wobei sich die Anteile der Monomeren zu 100 Gew.-% addieren.

[0034] Die Poly(meth)acrylate können durch radikalische Polymerisation der Monomere in Lösungsmitteln, insbesondere in Lösungsmitteln mit einem Siedebereich von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 120 °C, unter Verwendung der üblichen Mengen an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 5, insbesondere bei 0,1 bis 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) liegen, hergestellt werden.

[0035] Prinzipiell eignen sich alle dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, zum Beispiel Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoxoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Vorgehensweise wird als radikalischer Initiator 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (2,2'-Azobisisobutyronitril; AIBN) verwendet.

[0036] Als Lösungsmittel für die Herstellung der Poly(meth)acrylate kommen Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, vorzugsweise Isopropanol und/oder Isobutanol, sowie Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120 °C in Frage. Ferner können Ketone wie vorzugsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Ester wie Essigsäureethylester sowie Gemische von Lösungsmitteln der genannten Art eingesetzt werden, wobei Gemische, die Isopropanol, insbesondere in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Lösungsmittelgemisch, enthalten, vorgezogen werden.

[0037] Erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt nach der Herstellung (Polymerisation) der Poly(meth)acrylate eine Aufkonzentration, und die weitere Verarbeitung der Poly(meth)acrylate erfolgt im Wesentlichen lösemittelfrei. Die Aufkonzentration des Polymerisats kann in Abwesenheit von Vernetzer- und Beschleunigersubstanzen geschehen. Es ist aber auch möglich, eine dieser Substanzklassen dem Polymerisat bereits vor der Aufkonzentration zuzusetzen, so dass die Aufkonzentration dann in Gegenwart dieser Substanz(en) erfolgt.

[0038] Die Polymerisate können nach dem Aufkonzentrationsschritt in einen Compounder überführt werden. Gegebenenfalls können die Aufkonzentration und die Compoundierung auch im selben Reaktor stattfinden.

[0039] Die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w der Poly(meth)acrylate der erfindungsgemäßen Haftklebmasse liegen bevorzugt in einem Bereich von 20.000 bis 2.000.000 g/mol; sehr bevorzugt in einem Bereich von 100.000 bis 1.500.000 g/mol, äußerst bevorzugt in einem Bereich von 150.000 bis 1.000.000 g/mol. Die Angaben des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD in dieser Schrift beziehen sich auf die Bestimmung per Gelpermeationschromatographie. Es kann vorteilhaft sein, die Polymerisation in Gegenwart geeigneter Polymerisationsregler wie Thiole, Halogenverbindungen und/oder Alkohole durchzuführen, um das gewünschte mittlere Molekulargewicht einzustellen.

[0040] Das Poly(meth)acrylat hat vorzugsweise einen K-Wert von 30 bis 90, besonders bevorzugt von 40 bis 70, gemessen in Toluol (1%ige Lösung, 21 °C). Der K-Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und die Viskosität des Polymerisats.

[0041] Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind Poly(meth)acrylate, die eine enge Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität $PD < 4$) haben. Diese Massen haben trotz eines relativ niedrigen Molekulargewichts nach dem Vernetzen eine besonders gute Scherfestigkeit.

[0042] Zudem ermöglicht die niedrigere Polydispersität eine leichtere Verarbeitung aus der Schmelze, da die Fließviskosität gegenüber einem breiter verteilten Poly(meth)acrylat bei weitgehend gleichen Anwendungseigenschaften geringer ist. Eng verteilte Poly(meth)acrylate können vorteilhaft durch anionische Polymerisation oder durch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden hergestellt werden, wobei letztere besonders gut geeignet sind. Auch über N-Oxyle lassen sich entsprechende Poly(meth)acrylate herstellen. Daneben lässt sich die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) in vorteilhafter Weise zur Synthese eng verteilter Polyacrylate einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion der Halogenide Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe eingesetzt werden.

[0043] Das bzw. die Poly(meth)acrylat(e) der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ist/sind bevorzugt vernetzt. Zwar lassen sich dicke Masseschichten - wegen der mit fortschreitender Eindringtiefe rasch abnehmenden Strahlungsintensität - kaum über die übliche Elektronenstrahlen- oder UV-Strahlenbehandlung homogen vernetzen, aber eine thermische Vernetzung schafft hierfür hinreichende Abhilfe. Die erfindungsgemäße Haftklebmasse ist daher bevorzugt thermisch vernetzt. Als dicke Masseschichten werden insbesondere solche Schichten angesehen, die mehr als 150 μm dick sind.

[0044] Bevorzugt sind die Poly(meth)acrylate der erfindungsgemäßen Haftklebmasse mit Isocyanaten, insbesondere mit trimerisierten Isocyanaten und/oder blockierungsmittelfreien und sterisch gehinderten Isocyanaten, und/oder Epoxidverbindungen vernetzt, jeweils bei Anwesenheit funktioneller Gruppen in den Polymer-Makromolekülen, die mit Isocyanatgruppen bzw. Epoxidgruppen reagieren können.

[0045] Um die Reaktivität der Isocyanate abzuschwächen, können vorteilhaft mit thermisch abspaltbaren funktionellen Gruppen blockierte Isocyanate eingesetzt werden. Zur Blockierung werden bevorzugt aliphatische primäre und sekundäre Alkohole, Phenolderivate, aliphatische primäre und sekundäre Amine, Lactame, Lactone und Malonsäureester verwendet.

[0046] Werden Epoxid-Amin-Systeme als Vernetzersysteme eingesetzt, können die Amine in ihre Salze überführt werden, um eine Erhöhung der Topfzeit zu gewährleisten. Dabei werden leicht flüchtige organische Säuren (z.B. Ameisensäure, Essigsäure) oder leicht flüchtige Mineralsäuren (z.B. Salzsäure, Derivate der Kohlensäure) zur Salzbildung bevorzugt.

[0047] Ein grundsätzliches Problem beim Einsatz thermischer Vernetzer bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ergibt sich aus der zur Expansion der Mikrobällons benötigten Temperaturerhöhung. Die Wahl der oben genannten, relativ reaktionsträgen Vernetzer, besonders bevorzugt zusammen mit Beschleuniger-Systemen zur Regulierung der Kinetik der Vernetzungsreaktion, ist besonders vorteilhaft, da mit diesen Vernetzern die für die Schäumung erforderlichen Temperaturen angewendet werden können, ohne dass das Massesystem Schaden nimmt.

[0048] Als besonders bevorzugt für die erfindungsgemäße Haftklebmasse hat sich ein Vernetzer-Beschleuniger-System herausgestellt, das zumindest eine epoxidgruppenhaltige Substanz als Vernetzer und zumindest eine bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Poly(meth)acrylats für die Verknüpfungsreaktion beschleunigend wirkende Substanz als Beschleuniger umfasst. Das System setzt einen Gehalt der Polymere an funktionellen Gruppen voraus, die mit Epoxidgruppen Vernetzungsreaktionen eingehen können. Als epoxidgruppenhaltige Substanzen eignen sich multifunktionelle Epoxide, insbesondere bifunktionelle oder trifunktionelle (also solche Epoxide mit zwei bzw. drei Epoxidgruppen), aber auch höherfunktionelle Epoxide oder Mischungen unterschiedlich funktioneller Epoxide. Als Beschleuniger können bevorzugt Amine (formell als Substitutionsprodukte des Ammoniaks aufzufassen), beispielsweise primäre und/oder sekundäre Amine; insbesondere tertiäre und/oder multifunktionelle Amine eingesetzt werden. Einsetzbar sind auch Substanzen, die mehrere Amingruppen aufweisen, wobei diese Amingruppen primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Amingruppen sein können, insbesondere Diamine, Triamine und/oder Tetramine. Insbesondere werden solche Amine gewählt, die mit den Polymerbausteinen keine oder nur geringfügige Reaktionen eingehen. Als Beschleuniger können weiterhin beispielweise solche auf Phosphorbasis, wie Phosphine und/oder Phosphonium-

verbindungen, eingesetzt werden.

[0049] Als funktionelle Gruppen des zu vernetzenden Poly(meth)acrylats eignen sich besonders Säuregruppen (beispielsweise Carbonsäure-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen) und/oder Hydroxygruppen und/oder Säureanhydridgruppen und/oder Epoxidgruppen und/oder Amingruppen. Es ist besonders vorteilhaft, wenn das Polymer

[0050] Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, auf Beschleuniger zu verzichten, da diese zum Beispiel zum Vergilben neigen können (insbesondere stickstoffhaltige Substanzen). Als Vernetzer, die ohne Beschleunigerzusatz auskommen, eignen sich beispielsweise Epoxycyclohexylderivate; insbesondere bei Anwesenheit von Carbonsäuregruppen im zu vernetzenden Poly(meth)acrylat. Dies kann zum Beispiel durch mindestens 5 Gew.-% einpolymerisierte Acrylsäure in das Polymer realisiert sein. In dem zu vernetzenden Polymer sind vorteilhaft insbesondere keine Protonenakzeptoren, keine Elektronenpaar-Donatoren (Lewisbasen) und/oder keine Elektronenpaarakzeptoren (Lewisäuren) zugegen. Die Abwesenheit dieser Substanzen bezieht sich dabei insbesondere auf extern zugesetzte, also nicht einpolymerisierte bzw. in das Polymergerüst eingebaute Beschleuniger; besonders bevorzugt sind aber weder extern zugesetzte noch einpolymerisierte, insbesondere gar keine Beschleuniger zugegen. Als besonders vorteilhafte Vernetzer haben sich Epoxycyclohexylcarboxylate wie (3,4-Epoxycyclohexan)methyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat herausgestellt.

[0051] Die erfindungsgemäße Haftklebmasse kann neben dem bzw. den Poly(meth)acrylat(en) auch ein oder mehrere weitere Polymere enthalten. Dazu zählen beispielsweise Acrylatunlösliche Polymere wie Polyolefine (z.B. LDPE, HDPE, Polypropylen), Polyolefin-Copolymere (z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere), Polyester, Copolyester, Polyamide, Copolyamide, fluorierte Polymere, Polyalkylenoxide, Polyvinylalkohol, Ionomere (bspw. mit Base neutralisierte Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere), Celluloseacetat, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, thermoplastische Polyurethane, Polycarbonate, ABS-Copolymere und Polydimethylsiloxane. Weitere geeignete Polymere sind Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren und Copolymere von Styrol und Dienen. Daneben sind Polymere geeignet, die inhärent haftklebrig sind oder durch den Zusatz von Klebkraftverstärkern haftklebrig gemacht werden können, beispielsweise Poly- α -Olefine wie Polyocten, Polyhexen und ataktisches Polypropylen; spezielle Blockcopolymere (Diblock-, Triblock-, sternförmige Blockcopolymere und Kombinationen davon), Natur- und Synthesekautschuke, Silicone und Ethylenvinylacetat.

[0052] In einer speziellen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse 15 bis 50 Gew.-% mindestens eines Synthesekautschuks. Bevorzugt ist Synthesekautschuk zu 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse, enthalten.

[0053] Bevorzugt ist in dieser Ausführungsform mindestens ein Synthesekautschuk der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ein Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)_n, (A-B)_nX oder (A-B-A)_nX, worin

- die Blöcke A unabhängig voneinander für ein Polymer, gebildet durch Polymerisation mindestens eines Vinylaromaten;
- die Blöcke B unabhängig voneinander für ein Polymer, gebildet durch Polymerisation von konjugierten Dienen mit 4 bis 18 C-Atomen und/oder Isobutylen, oder für ein teil- oder vollhydriertes Derivat eines solchen Polymers;
- X für den Rest eines Kopplungsreagenzes oder Initiators und
- n für eine ganze Zahl ≥ 2 stehen.

Insbesondere sind in dieser Ausführungsform alle Synthesekautschuke der erfindungsgemäßen Haftklebmasse Blockcopolymere mit einem Aufbau wie vorstehend dargelegt. Die erfindungsgemäße Haftklebmasse kann somit auch Gemische verschiedener Blockcopolymere mit einem Aufbau wie vorstehend enthalten.

[0054] Geeignete Blockcopolymere (Vinylaromatenblockcopolymere) umfassen also vorzugsweise einen oder mehrere gummiartige Blöcke B (Weichblöcke) und einen oder mehrere glasartige Blöcke A (Hartblöcke). Besonders bevorzugt ist mindestens ein Synthesekautschuk der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ein Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)₃X oder (A-B)₄X, wobei für A, B und X die vorstehenden Bedeutungen gelten. Ganz besonders bevorzugt sind alle Synthesekautschuke der erfindungsgemäßen Haftklebmasse Blockcopolymere mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)₃X oder (A-B)₄X, wobei für A, B und X die vorstehenden Bedeutungen gelten. Insbesondere ist der Synthesekautschuk der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ein Gemisch aus Blockcopolymeren mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)₃X oder (A-B)₄X, das bevorzugt mindestens Diblockcopolymere A-B und/oder Triblockcopolymere A-B-A enthält.

[0055] Der Block A ist generell ein glasartiger Block mit einer bevorzugten Glasübergangstemperatur (T_g, DSC), die oberhalb der Raumtemperatur liegt. Besonders bevorzugt liegt die T_g des glasartigen Blockes bei mindestens 40 °C, insbesondere bei mindestens 60 °C, ganz besonders bevorzugt bei mindestens 80 °C und äußerst bevorzugt bei mindestens 100 °C. Der Anteil an Vinylaromatenblöcken A an den gesamten Blockcopolymeren beträgt bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 33 Gew.-%. Vinylaromaten zum Aufbau des Blocks A umfassen bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol und/oder andere Styrol-Derivate. Der Block A kann somit als Homo- oder Copolymer vorliegen. Besonders bevorzugt ist der Block A ein Polystyrol.

[0056] Das Vinylaromatenblockcopolymer weist weiterhin generell einen gummiartigen Block B bzw. Weichblock mit

einer bevorzugten Tg von kleiner als Raumtemperatur auf. Die Tg des Weichblocks ist besonders bevorzugt kleiner als 0 °C, insbesondere kleiner als -10 °C, beispielsweise kleiner als -40 °C und ganz besonders bevorzugt kleiner als -60 °C.

[0057] Bevorzugte konjugierte Diene als Monomere für den Weichblock B sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butadien, Isopren, Ethylbutadien, Phenylbutadien, Piperylen, Pentadien, Hexadien, Ethylhexadien, Dimethylbutadien und den Farnesen-Isomeren sowie beliebigen Mischungen dieser Monomere. Auch der Block B kann als Homopolymer oder als Copolymer vorliegen.

Besonders bevorzugt sind die konjugierten Diene als Monomere für den Weichblock B ausgewählt aus Butadien und Isopren. Beispielsweise ist der Weichblock B ein Polyisopren, ein Polybutadien oder ein teil- oder vollhydriertes Derivat eines dieser beiden Polymere wie insbesondere Polybutylenbutadien; oder ein Polymer aus einem Gemisch aus Butadien und Isopren. Ganz besonders bevorzugt ist der Block B ein Polybutadien.

[0058] Die erfindungsgemäße Haftklebmasse enthält dreidimensionale Körper K aus einem anorganischen Material. Im erfindungsgemäßen Sinn wird unter einem dreidimensionalen Körper eine dreidimensionale beschränkte geometrische Form verstanden, welche durch Grenzflächen beschrieben werden kann. Eine geometrische Form heißt dreidimensional, wenn sie in keiner Ebene vollständig enthalten ist, und beschränkt, wenn es eine Kugel gibt, welche diese Form vollständig enthält.

Die bekanntesten Körper besitzen flache oder kreis- beziehungsweise kugelförmige Grenzflächen. Als Beispiele dienen Zylinder, Kegel, Kugel, Prisma, Pyramide, Tetraeder, Würfel sowie die fünf regulären Polyeder. Wenn ein Körper ausschließlich von ebenen Flächen begrenzt wird, spricht man von einem Polytop oder von einem beschränkten Polyeder (Vielflächner).

Demgemäß können die erfindungsgemäß eingesetzten Körper unter anderem die folgende Form aufweisen:

- Spat mit den Spezialfällen Quader und Hexaeder (Würfel)
- Prisma mit der Verallgemeinerung Zylinder und den Spezialfällen Quader und Hexaeder
- Pyramide mit der Verallgemeinerung Kegel und dem Spezialfall Tetraeder
- Antiprisma mit dem Spezialfall Oktaeder
- Halbkugeln
- Schalenstücke.

[0059] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die dreidimensionalen Körper K Ellipsoide, besonders bevorzugt Rotationsellipsoide und ganz besonders bevorzugt Kugeln.

[0060] Die Körper K, insbesondere auch die oben angeführten, zum Beispiel ein Würfel, weisen vorzugsweise keine Ecken oder scharfen Kanten auf. Hierzu können gegebenenfalls die eigentlich vorhandenen Ecken oder Kanten abgerundet sein oder werden.

[0061] Unter der "maximalen Ausdehnung" eines Körpers K wird die für den betreffenden Körper größtmögliche Länge einer Geraden verstanden, die zwei in der Oberfläche des Körpers K liegende Punkte miteinander verbindet. Hat ein Körper K die Form einer Kugel, so entspricht die maximale Ausdehnung seinem Durchmesser. Bevorzugt beträgt die maximale Ausdehnung der dreidimensionalen Körper K 45 µm bis 150 µm, stärker bevorzugt 50 µm bis 100 µm, beispielsweise 52 µm bis 85 µm und ganz besonders bevorzugt 55 µm bis 70 µm.

[0062] Das anorganische Material der dreidimensionalen Körper K ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glas, Keramik und Flugasche, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Keramik und Flugasche. Bei den Körpern K kann es sich sowohl um Vollkörper als auch um Hohlkörper handeln. Sofern es sich um Hohlkörper handelt, beschreibt der Ausdruck "Körper aus einem anorganischen Material", dass es sich um Hohlkörper handelt, deren Wand aus einem anorganischen Material besteht. Das anorganische Material ist somit das Material des Feststoffanteils der Körper K.

[0063] In einer speziellen Ausführungsform ist das anorganische Material der dreidimensionalen Körper K Glas.

[0064] In einer weiteren speziellen Ausführungsform ist das anorganische Material der dreidimensionalen Körper K Keramik.

[0065] In einer weiteren speziellen Ausführungsform ist das anorganische Material der dreidimensionalen Körper K Flugasche.

[0066] Besonders bevorzugt sind die dreidimensionalen Körper K Vollglaskugeln, Keramikhohlkugeln und/oder Flugasche-Hohlkugeln; insbesondere Keramikhohlkugeln oder Flugasche-Hohlkugeln.

[0067] Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse 30 bis 50 Gew.-% dreidimensionale Körper K mit einer maximalen Ausdehnung von 45 µm bis 150 µm. Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse 30 bis 50 Gew.-% dreidimensionale Körper K mit einer maximalen Ausdehnung von 45 µm bis 80 µm. Insbesondere enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse 30 bis 50 Gew.-% Vollglaskugeln, Keramikhohlkugeln und/oder Flugaschehohlkugeln mit einem Durchmesser von 45 µm bis 80 µm. Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse 30 bis 50 Gew.-% Keramikhohlkugeln und/oder Flugaschehohlkugeln mit einem Durchmesser von 45 µm bis 80 µm.

[0068] Unter "Mikroballons" werden elastische und somit in ihrem Grundzustand expandierbare Mikrohohlkugeln verstanden, die eine thermoplastische Polymerhülle aufweisen. Diese Kugeln sind mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder verflüssigtem Gas gefüllt. Als Hüllenmaterial finden insbesondere Polyacrylnitril, PVDC, PVC oder Polyacrylate Verwendung. Als niedrigsiedende Flüssigkeit sind insbesondere Kohlenwasserstoffe der niederen Alkane, beispielsweise

Isobutan oder Isopentan gebräuchlich, die als verflüssigtes Gas unter Druck in der Polymerhülle eingeschlossen sind. **[0069]** Durch ein Einwirken auf die Mikroballons, insbesondere durch eine Wärmeeinwirkung, erweicht die äußere Polymerhülle. Gleichzeitig geht das in der Hülle befindliche flüssige Treibgas in seinen gasförmigen Zustand über. Dabei dehnen sich die Mikroballons irreversibel aus und expandieren dreidimensional. Die Expansion ist beendet, wenn sich der Innen- und der Außendruck ausgleichen. Da die polymere Hülle erhalten bleibt, erzielt man so einen geschlossenzelligen Schaum.

[0070] Es ist eine Vielzahl an Mikroballontypen kommerziell erhältlich, welche sich im Wesentlichen über ihre Größe (6 bis 45 μm Durchmesser im unexpandierten Zustand) und ihre zur Expansion benötigten Starttemperaturen (75 bis 220 °C) differenzieren. Unexpandierte Mikroballontypen sind auch als wässrige Dispersion mit einem Feststoff- beziehungsweise Mikroballonanteil von ca. 40 bis 45 Gew.-% erhältlich, weiterhin auch als polymergebundene Mikroballons (Masterbatche), zum Beispiel in Ethylvinylacetat mit einer Mikroballonkonzentration von ca. 65 Gew.-%. Sowohl die Mikroballon-Dispersionen als auch die Masterbatche sind wie die unexpandierten Mikroballons als solche zur Herstellung erfindungsgemäßer Haftklebmassen geeignet.

[0071] In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Mikroballons in unexpandiertem Zustand zusammen mit einem oder mehreren Weichmachern eingesetzt, beispielsweise mit Phthalaten, wasserlöslichen Weichmachern, Polyestern, Weichharzen, Cyclohexandicarbonsäurediestern, Phosphaten oder Polyphosphaten. Die erfindungsgemäße Haftklebmasse enthält somit bevorzugt mindestens einen Weichmacher. Das Gewichtsverhältnis Mikroballons : Weichmacher beträgt bevorzugt 3 : 2 bis 2 : 3, stärker bevorzugt 1,2 : 1 bis 0,8 : 1, insbesondere 1,1 : 1 bis 0,9 : 1. Weichmacher setzen die Festigkeit der Haftklebmasse herab und begünstigen damit eine kohäsive Spaltung und somit ein vorhersehbares Versagensverhalten sowie den Tack, die "Anfassklebrigkeit" der Masse. Ein vorhersehbares, berechenbares Versagensverhalten von Verklebungen ist beispielsweise in bautechnischen Anwendungen (Fassadenverklebung) und im Automobilbau (Verklebung von Stoßfängern) von Interesse.

Bevorzugte Weichmacher sind niedrigviskose Polyester mit einer dynamischen Viskosität bei 20 °C von ≤ 2500 mPas, gemessen nach DIN EN ISO 3219 (beispielsweise Palamoll® 652 der BASF, CAS-Nr. 208945-13-5). Derartige Weichmacher haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie vergleichsweise gut kompatibel mit dem bzw. den Poly(meth)acrylat(en) sind und die Hüllen der Mikroballons nicht aufweichen.

[0072] Erfindungsgemäße Haftklebmassen können auch mit sogenannten vorexpanzierten Mikroballons erzeugt werden. Bei dieser Gruppe findet die Expansion schon vor der Einmischung in die Polymermatrix statt. Erfindungsgemäß enthält die Haftklebmasse unabhängig vom Herstellungsweg und von der eingesetzten Ausgangsform der Mikroballons zumindest teilweise expandierte Mikroballons. Erfindungsgemäß bevorzugt weisen mindestens 90 % aller von den Mikroballons gebildeten Hohlräume der Haftklebmasse eine maximale Ausdehnung von 10 bis 500 μm , stärker bevorzugt von 15 bis 200 μm , auf.

[0073] Der Begriff "zumindest teilweise expandierte Mikroballons" wird erfindungsgemäß so verstanden, dass die Mikroballons zumindest soweit expandiert sind, dass damit eine Dichteverringerng der Klebmasse in einem technisch sinnvollen Ausmaß im Vergleich zu derselben Klebmasse mit den unexpandierten Mikroballons bewirkt wird. Dies bedeutet, dass die Mikroballons nicht zwingend vollständig expandiert sein müssen. Bevorzugt sind die "mindestens teilweise expandierten Mikroballons" jeweils auf mindestens das Doppelte ihrer maximalen Ausdehnung im unexpandierten Zustand expandiert.

[0074] Der Ausdruck "zumindest teilweise expandiert" bezieht sich auf den Expansionszustand der individuellen Mikroballons und soll nicht ausdrücken, dass nur ein Teil der in Betracht kommenden Mikroballons (an)expandiert sein muss. Wenn also "0,1 bis 10 Gew.-% zumindest teilweise expandierte Mikroballons" in der Klebmasse enthalten sind, dann bedeutet dies, dass sämtliche dieser "0,1 bis 10 Gew.-% zumindest teilweise expandierten Mikroballons" zumindest teilweise expandiert im vorstehenden Sinne sind und unexpandierte Mikroballons nicht zu den "0,1 bis 10 Gew.-% zumindest teilweise expandierten Mikroballons" gehören.

[0075] Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis der dreidimensionalen Körper K zu den zumindest teilweise expandierten Mikroballons M in der erfindungsgemäßen Klebmasse von 6:1 bis 30:1.

[0076] Die erfindungsgemäße Haftklebmasse kann Additive enthalten, um bestimmte Eigenschaften hervorzurufen oder diese stärker auszuprägen.

[0077] In einer Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse mindestens ein Harz. Dabei handelt es sich bevorzugt um ein Klebharz. Als Harze im Sinne der Erfindung werden oligo- und polymere Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von nicht mehr als 5.000 g/mol angesehen. Der maximale Harzanteil wird dabei durch die Mischbarkeit mit den - gegebenenfalls mit weiteren Stoffen abgemischten - höhermolekularen Polymeren begrenzt; es sollte sich jedenfalls zwischen Harz und Polymeren eine homogene Mischung ausbilden.

[0078] Die klebrig machenden Harze (Klebharze) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pinen-,

Inden- und Kolophoniumharzen und deren disproportionierten, hydrierten, polymerisierten und/oder veresterten Derivaten und Salzen, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenharzen und Terpenphenolharzen sowie C5-, C9- und andere Kohlenwasserstoffharzen, jeweils für sich oder in Kombination miteinander. Bevorzugte Terpenphenolharze sind beispielsweise Dertophene T105 und Dertophene T110, ein bevorzugtes hydriertes Kolophoniumderivat ist Foral 85.

[0079] Die erfindungsgemäße Haftklebmasse kann Alterungsschutzmittel enthalten. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse in der oben beschriebenen Ausführungsform, in der sie mindestens einen Synthesekautschuk enthält, mindestens ein Alterungsschutzmittel.

[0080] Die erfindungsgemäße Haftklebmasse kann darüber hinaus Flammenschutzmittel enthalten. Bevorzugte Flammenschutzmittel sind hochmolekulare Phosphatester, beispielsweise Reofos® RDP (CAS-Nr. 57583-54-7). Die Flammenschutzmittel werden bevorzugt in Abmischung mit den Mikrobällons zu der in der Entstehung befindlichen Haftklebmasse gegeben.

[0081] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Klebeband, das eine erfindungsgemäße Haftklebmasse enthält.

[0082] In einer Ausführungsform bildet eine Schicht der erfindungsgemäßen Haftklebmasse das erfindungsgemäße Klebeband, das somit ein Transferklebeband ist. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse in dieser Ausführungsform mindestens ein Harz, das aus der Gruppe bestehend aus Pinen-, Inden- und Kolophoniumharzen und deren disproportionierten, hydrierten, polymerisierten und/oder veresterten Derivaten und Salzen, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenharzen und Terpenphenolharzen sowie C5-, C9- und andere Kohlenwasserstoffharzen, jeweils für sich oder in Kombination miteinander, ausgewählt ist. Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse in dieser Ausführungsform ein Terpenphenolharz, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, beispielsweise 25 bis 35 Gew.-% mindestens eines Terpenphenolharzes, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse.

[0083] In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Klebebands enthält dieses auf mindestens einer Seite der erfindungsgemäßen Haftklebmasse eine weitere Haftklebmasse HM1. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Klebeband eine erfindungsgemäße Haftklebmasse, und diese enthält auf ihrer Ober- und Unterseite jeweils eine weitere Haftklebmasse HM1 beziehungsweise HM2. Besonders bevorzugt sind HM1 und HM2 Haftklebmassen, die zu mindestens 50 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 70 Gew.-%, beispielsweise zu mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der betreffenden Haftklebmasse, ein oder mehrere Poly(meth)acrylat(e) enthalten, die auf die folgende Monomerenzusammensetzung zurückzuführen sind:

80 bis 95 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat und/oder n-Butylacrylat,
5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure.

[0084] Die Poly(meth)acrylate der HM1 und HM2 können jeweils vernetzt sein, bevorzugt auf die oben für die erfindungsgemäße Haftklebmasse beschriebene Weise, insbesondere durch thermische Vernetzung über mindestens ein oder mehrere Epoxycyclohexylderivate in Abwesenheit von Beschleunigern, insbesondere von Protonenakzeptoren, Elektronenpaardonatoren (Lewisbasen) und/oder Elektronenpaarakzeptoren (Lewissäuren).

[0085] Die Begriffe Ober- und Unterseite dienen im Rahmen dieser Schrift lediglich zur lokalen Unterscheidung der beiden Oberflächen der erfindungsgemäßen Haftklebmasse und sollen darüber hinaus keine weiteren Richtungsinformationen enthalten. Auf der "Oberseite" bedeutet also insbesondere auf einer der Seiten der entsprechenden Schicht, auf der Unterseite auf der anderen Seite der entsprechenden Schicht.

Experimenteller Teil

Messmethoden:

Feststoffgehalt (Messmethode A1):

[0086] Der Feststoffgehalt ist ein Maß für den Anteil an nicht verdampfenden Bestandteilen in einer Polymerlösung. Er wird gravimetrisch bestimmt, indem man die Lösung einwiegt, dann für 2 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank die verdampfenden Anteile abdampft und den Rückstand zurückwiegt.

K-Wert (nach HIKENTSCHER) (Messmethode A2):

[0087] Der K-Wert ist ein Maß für die durchschnittliche Molekülgröße hochpolymerer Stoffe. Zur Messung wurden einprozentige (1 g/100 ml) toluolische Polymerlösungen hergestellt und mit Hilfe eines VOGEL-OSSAG-Viskosimeters deren kinematische Viskositäten bestimmt. Nach Normierung auf die Viskosität des Toluols wird die relative Viskosität erhalten, aus der sich nach HIKENTSCHER der K-Wert errechnen lässt (Polymer 8/1967, 381 ff.)

Gelpermeationschromatographie GPC (Messmethode A3):

[0088] Die Angaben des gewichtsmittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD in dieser Schrift beziehen sich auf die Bestimmung per Gelpermeationschromatographie. Die Bestimmung erfolgt an 100 μ l klarfiltrierter Probe (Probenkonzentration 4 g/l). Als Eluent wird Tetrahydrofuran mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgt bei 25 °C. Als Vorsäule wird eine Säule Typ PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, ID 8,0 mm · 50 mm verwendet. Zur Auftrennung werden die Säulen des Typs PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å sowie 10⁵ Å und 10⁶ Å mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt (Säulen der Firma Polymer Standards Service; Detektion mittels Differentialrefraktometer Shodex RI71). Die Durchflussmenge beträgt 1,0 ml pro Minute. Die Kalibrierung erfolgt gegen PMMA-Standards (Polymethylmethacrylat-Kalibrierung)].

Raumgewicht/ Dichte (Messmethode A4):

[0089] Dichtebestimmung über den Masseauftrag und die Schichtdicke:

Das Raumgewicht beziehungsweise die Dichte ρ einer beschichteten Selbstklebemasse wird über das Verhältnis vom Flächengewicht zu der jeweiligen Schichtdicke bestimmt:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\rho] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

MA = Masseauftrag/Flächengewicht (ohne Linergewicht) in [kg/m²]

d = Schichtdicke (ohne Linderdicke) in [m].

Bei diesem Verfahren wird die Rohdichte erhalten.

Diese Dichtebestimmung eignet sich insbesondere zur Bestimmung der Gesamtdichte fertiger, auch mehrschichtiger, Produkte.

90° Klebkraft Stahl - offene und abgedeckte Seite (Messmethode V1):

[0090] Die Bestimmung der Klebkraft Stahl erfolgt bei einem Prüfklima von 23 °C +/- 1 °C Temperatur und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte. Die Muster wurden auf 20 mm Breite zugeschnitten und auf eine Stahlplatte geklebt. Die Stahlplatte wird vor der Messung gereinigt und konditioniert. Dazu wird die Platte zunächst mit Aceton abgewischt und danach 5 Minuten an der Luft liegen gelassen, damit das Lösungsmittel abdampfen kann.

[0091] Die dem Prüfuntergrund abgewandte Seite des Dreischichtverbundes wurde dann mit einer 50 μ m Aluminiumfolie abgedeckt, wodurch verhindert wird, dass sich das Muster bei der Messung dehnt. Danach erfolgte das Anrollen des Prüfmusters auf den Stahluntergrund. Hierzu wurde das Tape mit einer 2 kg Rolle 5 mal hin und her, bei einer Aufrollgeschwindigkeit von 10 m/min, überrollt. Unmittelbar nach dem Anrollen wurde die Stahlplatte in eine spezielle Halterung geschoben, die es ermöglicht, das Muster in einem Winkel von 90 ° senkrecht nach oben abzuziehen. Die Klebkraftmessung erfolgte mit einer Zwick-Zugprüfmaschine. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Scherstandzeit (Messmethode V2):

[0092] Die Musterpräparation erfolgte in einem Prüfklima von 23 °C +/- 1 °C Temperatur und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte. Das Prüfmuster wurde auf 13 mm zugeschnitten und auf eine Stahlplatte geklebt. Die Verklebungsfläche beträgt 20 mm x 13 mm (Länge x Breite). Vor der Messung wurde die Stahlplatte gereinigt und konditioniert. Dazu wird die Platte zunächst mit Aceton abgewischt und danach 5 Minuten an der Luft liegen gelassen, damit das Lösungsmittel abdampfen kann. Nach dem Verkleben wurde die offene Seite mit einer 50 μ m Aluminiumfolie verstärkt und mit einer 2 kg Rolle 2mal hin und her überrollt. Anschließend wurde eine Gurtschleife am überstehenden Ende des Dreischichtverbundes angebracht. Das Ganze wurde dann an einer geeigneten Vorrichtung aufgehängt und mit 10 N belastet. Die Aufhängvorrichtung ist so beschaffen, dass das Gewicht die Probe in einem Winkel von 179° +/- 1 ° belastet. Dadurch wurde sichergestellt, dass sich der Dreischichtverbund nicht von der Plattenunterkante abschälen kann. Die gemessene Scherstandzeit, die Zeit zwischen Aufhängen und Abfallen des Musters, ist in Minuten angegeben und entspricht dem Mittelwert aus drei Messungen. Zur Messung der abgedeckten Seite wird die offene Seite zunächst mit der 50 μ m

EP 3 093 322 A1

Aluminiumfolie verstärkt, das Trennmateriale entfernt und auf die Prüfplatte analog der Beschreibung geklebt. Die Messung wird bei Normalklima (23 °C, 55 % Luftfeuchtigkeit) durchgeführt.

Ablösekraft bei einseitiger Kantenbelastung - dynamischer L-Test (Messmethode V3):

[0093] Eine Prüfplatte (Stahl, 50 x 300 x 3 mm) wurde mit Ethanol gereinigt und 24 h bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchte gelagert. Ein L-förmiger Stahlblechwinkel wurde für 30 min in Aceton gelagert und anschließend auf der zu verklebenden Seite mit einem Aceton-getränkten Lappen mehrmals abgewischt. Zum Abdunsten des Acetons wurde der Stahlblechwinkel für 10 min an der Luft gelagert.

Das auf 25 x 25 mm zugeschnittene Klebeband wurde auf der Unterseite des kleineren Schenkels des L-förmigen Stahlblechwinkels verklebt. Mit der anderen Seite des Klebebands wurde der Stahlblechwinkel anschließend auf der Prüfplatte verklebt. Die verklebten Substrate wurden mittels einer Presse mit Stahlstempel mit 60 N für 5 s aneinander gepresst. Anschließend wurde der Prüfkörper für 24 h bei Normalklima gelagert.

[0094] In die obere Klemmbacke einer Zugprüfmaschine wurde eine Zusatzplatte mit Haken eingespannt. Die Prüfplatte mit dem darauf verklebten Stahlblechwinkel wurde in eine Schiene eingeführt. Der längere Schenkel des L-förmigen Stahlblechwinkels wurde spannungslos mit dem Haken verbunden. Der Stahlblechwinkel wurde nun in einem Winkel von 90 ° zur Verklebungsfläche mit einer Geschwindigkeit von 300 mm / min von der Prüfplatte abgezogen. Die dabei gemessene Maximalkraft und das Bruchbild wurden ermittelt.

Dynamische Scherfestigkeit (Messmethode V4)

[0095] Das zu untersuchende Klebeband wurde quadratisch auf eine Kantenlänge von 25 mm zugeschnitten, zwischen zwei Stahlplatten überlappend verklebt und 1 Minute lang mit 0,9 kN angedrückt (Kraft P). Nach einer Lagerung von 24 h bei 23 °C und 50% rel. Feuchte wurde der Verbund in einer Zugprüfmaschine der Firma ZWICK mit 50 mm/min bei 23 °C und 50% rel. Feuchte so getrennt, dass die beiden Stahlplatten unter einem Winkel von 180° auseinander gezogen wurden. Die Maximalkraft wurde in N/cm² ermittelt.

Verbundfestigkeit - dynamischer T-Block-Test (Messmethode V5)

[0096] Zwei jeweils mit einem Loch versehene, T-förmige Aluminiumkörper (T-Blöcke, 25 x 25 x 25 mm) wurden für 30 min in Aceton gelagert, mit einem Aceton-getränkten Tuch abgewischt und 10 min an der Luft getrocknet. Das auf 25 x 25 mm zugeschnittene, zu untersuchende Klebeband wurde auf die Grundfläche eines der T-Blöcke aufgebracht, nach Abziehen des Releaseliners wurde an der freien Seite der zweite T-Block verklebt. Die Verklebung wurde für 15 s mit 110 N verpresst. Der Prüfkörper-Verbund wurde 24 h bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte gelagert.

[0097] Die miteinander verklebten T-Blöcke wurden anschließend mittels Haken in eine Zugprüfmaschine eingespannt. Der Prüfkörper wurde senkrecht zur Klebefläche mit 300 mm / min auseinandergezogen. Die Maximalkraft als Mittelwert aus jeweils fünf Messungen in N/cm² sowie das Bruchbild wurden ermittelt.

Kommerziell erhältliche, eingesetzte Chemikalien (siehe nachstehende Tabelle)

<u>Chemische Verbindung</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Hersteller</u>	<u>CAS-Nr.</u>
Bis-(4- <i>tert</i> -butylcyclohexyl)peroxydicarbonat	Perkadox 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), AIBN	Vazo 64	DuPont	78-67-1
Pentaerythritetraglycidether	Polypox R16	UPPC AG	3126-63-4
3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat	Uvacure 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -3-dimethylaminopropyl-1,3-propandiamin	Jeffcat Z130	Huntsman	
Mikroballons (MB1) (trocken-unexpandierte Mikrosphären, Durchmesser 9 - 15 µm, Expansions-Starttemperatur 106 - 111 °C, TMA-Dichte ≤ 25 kg/m ³)	Expancel 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	

(fortgesetzt)

	<u>Chemische Verbindung</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Hersteller</u>	<u>CAS-Nr.</u>
5	Mikroballons (MB2) (trocken-unexpandierte Mikrosphären, Durchmesser 10 - 16 μm , Expansions-Starttemperatur 80 - 95 °C, TMA-Dichte $\leq 12 \text{ kg/m}^3$)	Expancel 031 DUX 40	Expancel Nobel Industries	
10	Keramikhohlkugeln (K1) (Durchmesser ca. 65 μm , maximale Dichte 0,85 g/cm ³)	E-Spheres SL 150	Omega Minerals Germany	
	Flugasche-Hohlkugeln (K2) (Durchmesser ca. 60 μm , maximale Dichte 0,70 g/cm ³)	Fillite 160	Omya Fillite	
15	Glasvollkugeln (K3) (Durchmesser ca. 60 μm , maximale Dichte 2,50 g/cm ³)	SiLibead Typ S 5211-7	Sigmund Lindner	
	Glasvollkugeln (K4) (Durchmesser ca. 10 μm , maximale Dichte 2,50 g/cm ³)	Speriglass EMB-20	Potters Industries LLC	
20	Terpenphenolharz (Erweichungspunkt 110 °C; $M_w = 500 - 800 \text{ g/mol}$; $D = 1,50$)	Dertophene T110	DRT resins	25359-84-6
	Adipinsäure-basierter Polyester	Palamoll 652	BASF	
25	Acrylsäure-n-butylester	n-Butylacrylat	Rohm & Haas	141-32-2
	Acrylsäure	Acrylsäure rein	BASF	79-10-7
	Acrylsäure-2-ethylhexylester	2-Ethylhexylacrylat	Brenntag	103-11-7
30	Methylacrylat		BASF	96-33-3

Herstellung Basispolymer Ac 1:

[0098] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 72,0 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20,0 kg Methylacrylat, 8,0 kg Acrylsäure und 66,6 kg Aceton/ Isopropanol (94:6) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g AIBN, gelöst in 500 g Aceton, hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 50 g AIBN, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und nach 4 h wurde mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (94:6) verdünnt.

Nach 5 h sowie nach 7 h wurde jeweils mit 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat, jeweils gelöst in 500 g Aceton, nachinitiiert. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 55,8 % und wurde getrocknet. Das resultierende Polyacrylat hatte einen K-Wert von 58,9, ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 748.000 \text{ g/mol}$, eine Polydispersität von $D (M_w/M_n) = 8,9$ und eine statische Glasübergangstemperatur von $T_g = -35,2 \text{ °C}$.

Polyacrylathafkleber Ac-PSA:

[0099] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Glasreaktor wurde mit 9,6 kg Acrylsäure, 20,0 kg Butylacrylat, 50,4 kg 2-Ethylhexylacrylat und 53,4 kg Aceton/ Benzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 60 g AIBN hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden wiederum 60 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 h und 8 h wurde mit jeweils 20,0 kg Aceton/Benzin 60/95 (1:1) Gemisch verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 8 h und nach 10 h jeweils 180 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,2 Gew.-% Uvacure® 1500 abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Aceton verdünnt und dann aus Lösung auf eine silikonisierte Trennfolie (50 μm Polyester) beschichtet (Beschichtungsgeschwindigkeit 2,5 m/min, Trockenkanal 15 m, Temperaturen Zone

1: 40 °C, Zone 2: 70 °C, Zone 3: 95 °C, Zone 4: 105 °C). Der Masseauftrag betrug 50 g/m².

Herstellung von Mikrobalkonmischungen:

- 5 **[0100]** Die Mikrobalkons werden in ein Behältnis gegeben, in welches ein Dispergiermittel vorgelegt wurde. In einem Planetenrührwerk der Firma pc-Laborsystem wird bei einem Druck von 5 mbar und einer Drehzahl von 600 rpm für 30 min gerührt.

Verfahren 1: Aufkonzentration / Herstellung der Haftkleber:

- 10 **[0101]** Das Acrylatcopolymer (Basispolymer Ac1) wurde mittels Einschneckenextruder (Aufkonzentrationsextruder, Berstorff GmbH, Deutschland) weitestgehend vom Lösemittel befreit. Die Drehzahl der Schnecke betrug 150 U/min, der Motorstrom 15 A, es wurde ein Durchsatz von 58,0 kg flüssig/h realisiert. Zur Aufkonzentration wurde an drei verschiedenen Domen ein Vakuum angelegt. Die Unterdrücke betrugen jeweils zwischen 20 mbar und 300 mbar. Die Austrittstemperatur des aufkonzentrierten Polymers lag bei ca. 115 °C. Der Feststoffgehalt betrug nach diesem Aufkonzentrationsschritt 99,8%. Die Masse Ac1 wurde mittels eines Walzenkalenders zu einer Bahn geformt.

Verfahren 2: Herstellung geschäumte Masse (erfindungsgemäße Haftklebemasse):

- 20 **[0102]** Das aufkonzentrierte Basispolymer wurde in einem Fütterextruder (Einschneckenförderextruder der Firma TROESTER GmbH & Co KG, Deutschland) aufgeschmolzen und mit diesem als Polymerschmelze über einen beheizbaren Schlauch in einen Planetwalzenextruder der Firma Entex (Bochum) gefördert (es wurde insbesondere ein PWE mit vier unabhängig voneinander heizbaren Modulen T₁, T₂, T₃, T₄ eingesetzt). Über zwei Sidefeeder wurde nun der Füllstoff (anorganische Körper K) zugegeben. Weiter downstream wurde der Vernetzer hinzugefügt, alle Komponenten wurden zu einer homogenen Polymerschmelze gemischt.

- 25 **[0103]** Mittels einer Schmelzepumpe und eines beheizbaren Schlauches wurde die Polymerschmelze in einen Doppelschneckenextruder (Firma Berstorff) überführt, und die Beschleunigerkomponente wurde hinzugefügt. Anschließend wurde die gesamte Mischung in einem Vakuumdom bei einem Druck von 175 mbar von allen Gaseinschlüssen befreit. Im Anschluss an die Vakuumzone befand sich auf der Schnecke ein Blister, welcher einen Druckaufbau in dem darauf folgenden Segment ermöglichte. Durch geeignete Steuerung der Extruderdrehzahl und der Schmelzepumpe wurde in dem Segment zwischen Blister und Schmelzepumpe ein Druck von größer 8 bar aufgebaut, an einer weiteren Dosierstelle die Mikrobalkonmischung (Mikrobalkons eingebettet in das Dispergierhilfsmittel) hinzugefügt und mittels eines Mischlements homogen in die Vormischung eingearbeitet. Die entstandene Schmelzmischung wurde in eine Düse überführt. Nach Verlassen der Düse, also nach Druckabfall, expandierten die eingearbeiteten Mikrobalkons, wobei durch den Druckabfall eine scherungsarme, insbesondere scherungsfreie, Abkühlung der Polymermasse erfolgte. Es entstand eine geschäumte Selbstklebemasse, welche anschließend mittels eines Walzenkalenders bahnförmig ausgeformt wurde.

Verfahren 3: Herstellung von 3-Schichtaufbauten mittels 2-Walzenkalender:

- 40 **[0104]** Mittels einer Verteilerdüse wurde die mit dem Vernetzer-Beschleuniger-System, den Mikrobalkons und den Füllstoffen fertig compoundingte geschäumte Masse dem Walzenspalt zugeführt. Die Ausformung der geschäumten Masse zu einem viskoelastischen Film erfolgte zwischen den Kalenderwalzen im Walzenspalt zwischen zwei Selbstklebemassen Ac-PSA, die ihrerseits auf silikonisierten Trennfolien beschichtet zugeführt wurden. Dabei kam es gleichzeitig zur Ausformung der geschäumten Masse auf die eingestellte Schichtdicke und zur Beschichtung mit den beiden zugeführten Selbstklebemassen. Um die Verankerung der Selbstklebemassen Ac-PSA auf der geschäumten Trägerschicht zu verbessern, wurden die Selbstklebemassen vor der Zuführung in den Walzenspalt an einer Corona-Station coroniert (Corona-Anlage der Firma VETAPHONE, Dänemark, 50 W·min/m²). Diese Behandlung führte nach der Herstellung des Dreischichtverbundes zu einer verbesserten chemischen Anbindung an die geschäumte Trägerschicht.
- 50 Die Bahngeschwindigkeit bei Durchlaufen der Beschichtungsanlage betrug 30 m/min. Nach Verlassen des Walzenspalt wurde eine Trennfolie ausgedeckt und das fertige Dreischichtprodukt mit der zweiten Trennfolie aufgewickelt.

55

EP 3 093 322 A1

Rezepturen der geschäumten Schichten

Nr.	Komponenten - Anteil in Gew.-%								Dichte, kg/m ³
	Ac1	K	Palamoll 652	MB1	MB2	Polypox R16	Jeffcat Z130	Harz DT110	
1	53,46	1 (40)	3	3		0,35	0,19		1041
2	58,46	1 (35)	3		3	0,35	0,19		885
3	60,46	1 (35)	2		2	0,35	0,19		949
4	60,40	2 (35)	2	2		0,35	0,25		880
5	63,40	3 (30)	3		3	0,35	0,25		1320
6	41,66	1 (35)	3		3	0,35	0,19	16,80	853
Nicht erfindungsgemäße Beispiele									
7	99,40					0,35	0,25		788
8	67,46	1 (8)	12	12		0,35	0,19		780
9	76,66		3		3	0,35	0,19	16,80	760
10	59,46	1 (40)				0,35	0,19		1122
11	63,40	4 (30)	3		3	0,35	0,25		1320

Testergebnisse (erfindungsgemäße Beispiele)

Klebeband mit geschäumter Schicht Nr.	1	2	3	4	5	6
Aufbau (Anzahl Schichten)	3	3	3	3	3	1
Dynamischer Schertest nach 3 Tagen Raumtemperatur, N/cm ²	94	91	87	90	95	164
Bruchbild	k	k	k	k	k	k
Dynamischer L-Test, N/25 mm	280	280	230	310	290	420
Bruchbild	k	k	k	k	k	k
T-Block-Test, N/cm ²	90	77	78	105	101	180
Bruchbild	k	k	k	k	k	k
Klebkraft Stahl ASTM sofort, N/cm	23	17	18	15	18	28
Bruchbild	k	k	k	k	k	k
Klebkraft Stahl ASTM nach 3 Tagen Raumtemperatur, N/cm	56	45	42	51	52	45
Bruchbild	k	k	k	k	k	k
Scherstandzeit bei 70 °C, 5 N, min	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000	520
Scherstandzeit nach 3 Tagen Raumtemperatur, 10 N, min	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000

Testergebnisse (nicht erfindungsgemäße Beispiele)

Klebeband mit geschäumter Schicht Nr.	7	8	9	10	11
Aufbau (Anzahl Schichten)	3	3	1	3	3

EP 3 093 322 A1

(fortgesetzt)

	Klebeband mit geschäumter Schicht Nr.	7	8	9	10	11
5						
	Dynamischer Schertest nach 3 Tagen Raumtemperatur, N/cm ²	60	105	87	82	78
	Bruchbild	k	a	k	a	a
10	Dynamischer L-Test, N/25 mm	180	290	230	282	220
	Bruchbild	k	a	k	k	a
	T-Block-Test, N/cm ²	56	70	78	52	70
	Bruchbild	k	k	k	a	a
15	Klebkraft Stahl ASTM sofort, N/cm	12	18	19	8	13
	Bruchbild	a	a	a	a	a
	Klebkraft Stahl ASTM nach 3 Tagen Raumtemperatur, N/cm	22	25	41	18	20
20	Bruchbild	a	a	a	a	a
	Scherstandzeit bei 70 °C, 5 N, min	320	120	510	> 10.000	2.000
	Scherstandzeit nach 3 Tagen Raumtemperatur, 10 N, min	2.200	3.100	1.600	> 10.000	> 10.000

Patentansprüche

1. Haftklebmasse, enthaltend

- 30 - 90 Gew.-% mindestens eines Poly(meth)acrylats;
- 10 - 60 Gew.-% dreidimensionale Körper K aus einem anorganischen Material mit einer maximalen Ausdehnung von 40 bis 300 µm; und
- 0,1 - 10 Gew.-% zumindest teilweise expandierte Mikrobällons M,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse.

2. Haftklebmasse gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Material der dreidimensionalen Körper K Glas, Keramik und/oder Flugasche ist.

3. Haftklebmasse gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreidimensionalen Körper K Vollglaskugeln, Keramikhohlkugeln und/oder Flugasche-Hohlkugeln sind.

4. Haftklebmasse gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die maximale Ausdehnung der dreidimensionalen Körper K 45 µm bis 150 µm beträgt.

5. Haftklebmasse gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haftklebmasse 30 - 50 Gew.-% dreidimensionale Körper K enthält.

6. Haftklebmasse gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haftklebmasse 30 - 50 Gew.-% dreidimensionale Körper K mit einer maximalen Ausdehnung von 45 bis 150 µm enthält.

7. Haftklebmasse gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis dreidimensionale Körper K : zumindest teilweise expandierte Mikrobällons M von 6 : 1 bis 30 : 1 beträgt.

8. Klebeband, enthaltend eine Haftklebmasse A gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche.

9. Klebeband gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Klebeband auf mindestens einer Seite der Haftklebemasse A eine weitere Haftklebemasse enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 16 16 6303

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 4 855 170 A (DARVELL WAYNE K [US] ET AL) 8. August 1989 (1989-08-08) * Beispiele 33,64 * * Spalte 3, Zeilen 14-19 * -----	1-9	INV. C09J133/06 C08F220/18 C09J7/02 C09J133/02
Y	EP 2 735 595 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 28. Mai 2014 (2014-05-28) * Tabelle 2 * * Anspruch 12 * -----	1-9	
Y	DE 10 2013 215296 A1 (TESA SE [DE]) 5. Februar 2015 (2015-02-05) * Absätze [0001], [0085] - [0086] * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C08F C09J C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. Juli 2016	Prüfer Fernandez Recio, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 16 16 6303

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-07-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4855170 A	08-08-1989	KEINE	
EP 2735595 A1	28-05-2014	CN 104812861 A	29-07-2015
		EP 2735595 A1	28-05-2014
		EP 2922928 A2	30-09-2015
		JP 2016503451 A	04-02-2016
		KR 20150088283 A	31-07-2015
		US 2015307751 A1	29-10-2015
		WO 2014081623 A2	30-05-2014
DE 102013215296 A1	05-02-2015	CA 2858031 A1	02-02-2015
		CN 104342056 A	11-02-2015
		DE 102013215296 A1	05-02-2015
		EP 2883926 A1	17-06-2015
		JP 2015030854 A	16-02-2015
		KR 20150016161 A	11-02-2015
		TW 201510140 A	16-03-2015
		US 2015037559 A1	05-02-2015

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0818521 A2 [0004]
- DE 2821606 A1 [0005]
- EP 1995282 A1 [0006]
- US 20070104943 A1 [0007]
- DE 102009015233 A1 [0009]
- DE 102010062669 A1 [0010]
- WO 2010147888 A2 [0011]